

論文

**Pd-Pt 及び Pd-Ni 合金中における
水素同位体の熱力学特性**

安松 拓洋・松山 政夫・渡辺 国昭
富山大学水素同位体機能研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

**Thermodynamic Properties of Hydrogen Isotope
in Pd-Pt and Pd-Ni Alloys**

Takuyou YASUMATSU, Masao MATSUYAMA and Kuniaki WATANABE
Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University, Gofuku 3190,
Toyama 930-8555, JAPAN

(Received January 20, 1999; accepted March 15, 1999)

ABSTRACT

To obtain better working materials for recently developed gas chromatography for hydrogen isotope separation, pressure-composition-temperature relationships of hydrogen isotopes were examined for Pd-Pt and Pd-Ni alloys from 273 K to 1073 K at concentrations from 2×10^{-4} to 0.65 in $[H]/[M]$ ratio.

The heat of hydride formation for the alloys decreased with increasing Pt or Ni content. The isotope effect defined as the equilibrium pressure ratio, P_{D_2}/P_{H_2} , did not change much with alloy composition. The equilibrium constant at infinite dilution showed strong temperature and isotope dependence. Analysis indicated the ground state of D to be $1/\sqrt{2}$ less than that of H for respective alloys. The thermodynamic properties of hydride phase were evaluated for all the alloys and hydrogen isotopes including tritium.

1. 結 言

水素同位体には、軽水素、重水素およびトリチウムがあるが、トリチウムは近年、核融合の燃料として注目されている。しかし、トリチウムは放射性同位元素であり、生体構成元素である水素の同位体であるため、容易に生体内に取り込まれ内部被爆を起こすという問題がある。そこでトリチウムの取り扱いには安全性の確保が不可欠である。水素同位体の分離、精製技術の確立は安全性の確保および資源の有効利用の観点から重大な問題である。

Pdは自己の体積の約900倍もの水素を吸蔵することができ、水素溶解および水素化物生成反応に大きな同位体効果を持つ。その性質を利用し、水素同位体分離への応用が進められてきた。ガスクロマトグラフの充填材としてPdを用いる方法もその一つである^{1),2)}。しかし、Pdの水素化物生成熱は比較的大きく、カラム内で安定な水素化物を形成する。そのため、カラムから水素を放出させるためには操作温度の高温化、あるいは置換ガスが必要となる。しかし、このような条件は分離能を低下させるばかりでなく操作が煩雑になるといった欠点がある。当センターではPdに変わる分離材としてPd-Pt合金が有望であることを見だし、室温操作型自己展開ガスクロマトグラフ法の開発を行っている³⁾⁻⁶⁾。また、トリチウムを含む水素同位体の分離を想定した場合、分離材とトリチウムの相互作用を評価する必要がある。そこで本研究は、分離材開発の指針を得ること、およびトリチウムと分離材の相互作用を予測するために、Pd-PtおよびPd-Ni合金の熱力学特性を評価することを目的とした。

先にPd-Pt合金の水素化物生成における熱力学特性を検討した結果、Pd-Pt合金はPdと同等の同位体効果を保ちながら水素化物生成熱をより小さくできることを報告した⁷⁾。そこで本報では新たにPd-Ni合金を作成し、水素化物生成における熱力学特性を評価し、Pd-Pt合金との比較を行った。また、溶解領域の熱力学特性を評価することにより、合金中におけるトリチウムの熱力学的データを予測した。

2. 実験方法

2-1. 合金作成

合金素材のパラジウム、白金およびニッケルにはニラコ社製Pd板、Pt板およびNi板を用いた。それぞれの純度は99.95%、99.98%および99.7%である。初めに各素材を切断し、所定の組成となるように秤量混合し、アーク溶解炉で溶解した。その際、炉内を 5.0×10^{-4} Pa以下に真空排気した後、炉内にアルゴンを 1.0×10^5 Pa導入し、アルゴン雰囲気にした。この操作を4回繰り返した。次に酸素ゲッター用のTiにアークを飛ばすことにより残留酸素を取り除いた後、PdとPtまたはPdとNiの混合物を溶解した。アーク溶解は合金内の組成を均一化するため、5回以上反転させながら行った。アーク溶解により得られた合金のインゴットを冷間圧延した後、平ヤスリで削り、100メッシュ以下の粉末にした。

なお、作成した合金の格子定数の決定、および合金化の確認を行うために、合金粉末のX線回折パターンを測定した。

2-2. 溶解領域における吸蔵等温線の測定法

溶解領域における吸蔵等温線の測定は高真空装置を用い、平衡圧力が 1.3×10^{-2} から 1.0×10^5 Paの範囲の測定を行った。この装置は、ガス供給部、測定部および排気部から構成されており、各配管および反応管の容積は既知である。反応管は石英製であり、0~80°Cの範囲は水槽を、80~800°Cの範囲は電気炉を用いて温度制御した。

測定前に、空の反応管を用いて、0~800℃の温度域で測定を行い各温度における死容積を決定した。次に100メッシュ以下の試料、約1.5gを反応管に入れた。等温線の測定に際しては、その都度、測定前に800℃で1時間の真空加熱排気を行い、試料から水素を放出させ、そのときの圧力を真空原点とした。次に反応管を所定の温度まで冷却し、一定量の軽水素または重水素を反応管に導入し、吸蔵等温線の測定を行った。平衡到達の判断は圧力変化が認められなくなった時とした。なお、測定に用いた水素の純度は、軽水素 99.99999%、重水素 99.6%以上である。

2-3. 水素化物生成領域における吸蔵等温線および放出等温線の測定法

水素化物生成領域の等温線は平衡法により測定した。この装置の測定圧力範囲は 1.0×10^3 から 5.1×10^6 Paである。この装置はガス供給部、測定部、排気部で構成されている。測定部は圧力計、標準容積、ニードルバルブおよび電磁バルブで構成されており、ガス導入および排気は自動制御で行われる。反応管はステンレス製であり、温度調節は0~80℃の範囲を水槽で、80~200℃の範囲を電気炉で行った。

測定手順として、初めに100メッシュ以下に粉末化した試料、約1.5gを反応管に入れ、数回の水素吸蔵-放出を繰り返すことにより安定化処理を行った。その後、250℃で2時間の真空排気を行い、試料中の水素を放出させ、水素吸蔵量および圧力の原点とした。次に反応管を所定の温度まで冷却し、ガス供給部より一定量の水素を反応管に導入し、吸蔵等温線を測定した。吸蔵等温線の測定終了後、一定量の水素を順次排気し、放出等温線を測定した。測定に用いた試料および軽水素、重水素は、溶解領域の測定に用いたものと同じである。

3. 結果および考察

X線回折パターンの測定より、作成した試料はすべて合金化していることを確認した。また回折ピークより求めたPd、Pd-PtおよびPd-Ni合金の格子定数をTable 1に示す。Pd-Pt合金、Pd-Ni合金の格子定数は文献値⁸⁻¹¹⁾と良く一致した。

Table 1. Lattice parameters of the Pd-Pt and Pd-Ni alloys.

Sample	Atomic ratio (at%)	Lattice parameter (Å)	Ref.
Pd-Pt alloy	4	3.889	This work
	6	3.891	This work
	8	3.892	This work
	10	3.893	This work
	2.8	3.890	Ref.8
	5.7	3.891	Ref.8
	8.8	3.892	Ref.8
	12	3.893	Ref.8
	15.4	3.892	Ref.9
Pd-Ni alloy	4	3.881	This work
	6	3.876	This work
	8	3.873	This work
	10	3.868	This work
	9.6	3.866	Ref.10
	13.5	3.855	Ref.10
	22.3	3.828	Ref.11
Pd		3.891	This work
		3.891	Ref.8

3-1. 溶解領域

Fig. 1はPd-4at%Pt合金における軽水素(a)および重水素(b)の溶解領域の等温線である。合金中の水素濃度が低いとき($X \leq 0.005$ 程度)、 $\sqrt{P} = K \cdot X$ の関係、いわゆるジーベルツ則、がみられた。また、軽水素と重水素の平衡圧力を比較すると、いずれの溶解度においても重水素の平衡圧力(P_{sol,D_2})は、軽水素の平衡圧力(P_{sol,H_2})よりも高く、常に $P_{sol,D_2} > P_{sol,H_2}$ の関係であった。これらの傾向は、他の合金においても同様であった。

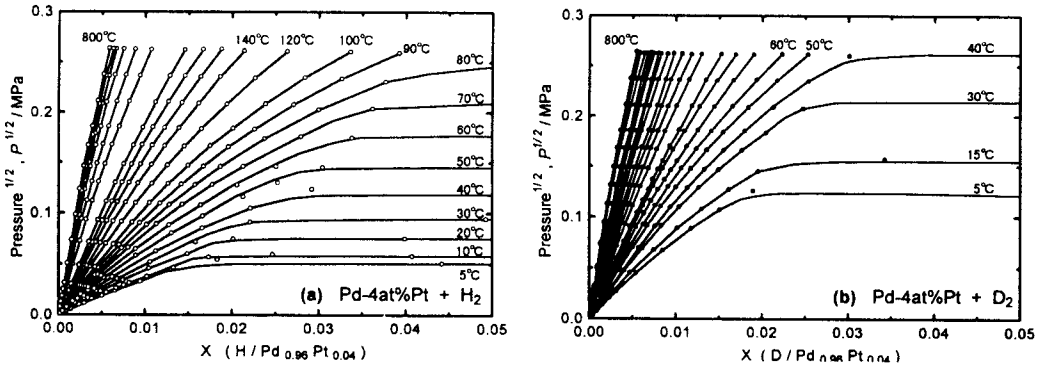


Fig. 1 Absorption isotherms of H₂ (a) and D₂ (b) in the α -phase region for Pd-4at%Pt.

ここで、溶解領域における熱力学的取り扱いを平衡定数を用いて行った¹²⁾。気相中の水素分子の化学ポテンシャル(μ_{H_2})は式(1)で、固相中の水素原子の化学ポテンシャル(μ_H)は式(2)で表せる。また、平衡定数(K)は式(3)で表せる。

気相中の水素分子の化学ポテンシャル

$$\frac{1}{2} \cdot \mu_{H_2} = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^\circ + \frac{1}{2} RT \cdot \ln p_{H_2} \quad (1)$$

固相中の水素原子の化学ポテンシャル

$$\mu_H = \mu_H^\circ + RT \cdot \ln \frac{X}{1-X} + \Delta\mu^E \quad (2)$$

平衡定数

$$K = \exp[(\mu_H^\circ - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^\circ) / RT] \quad (3)$$

ここで、 p_{H_2} は平衡圧力、 X は合金中の水素濃度(H/Me)、 K は平衡定数、 R は気体定数、 T は温度そして $\Delta\mu^E$ は理想溶液からのズレの程度を表す過剰化学ポテンシャルである。 $\Delta\mu^E$ は合金中の水素濃度が低いとき、水素濃度に対し比例し、 $\Delta\mu^E = \Delta\mu^* \cdot X$ となる¹²⁾。平衡状態では $\frac{1}{2} \cdot \mu_{H_2} = \mu_H$ であるので式(1)~(3)より

$$\ln[p_{H_2} \cdot (\frac{1-X}{X})^2] = 2 \cdot \ln K + \frac{2}{RT} \cdot \Delta\mu^* \cdot X \quad (4)$$

無限希釈における平衡定数(K^∞)を求めるため、式(4)の左辺を合金中の水素濃度に対しプロットした。このプロットの一例として、Fig. 2にPd-4at%Pt合金の軽水素の結果を示す。プロットした結果は、いずれの温度においても負の傾きを持つ直線が得られた。この傾向は他の合金においても同様であった。

このプロットにより得られた直線の y 軸切片より無限希釈における平衡定数を求め、温度の逆数に対しプロットした。Fig. 3はPd-Pt合金における軽水素および重水素の平衡定数の温度依存性である。またFig. 4はPd-Ni合金における軽水素および重水素の平衡定数の温度依存性である。なお、図中に点線で示した曲線は後述する解析で得られた計算値である。各合金の平衡定数を比較すると、合金中のPtまたはNi組成の増加により平衡定数は大きくなる傾向を示した。また、軽水素と重水素で比較すると、両合金とも同一温度において重水素の平衡定数(K_D^∞)は軽水素の平衡定数(K_H^∞)よりも大きく $K_D^\infty > K_H^\infty$ の関係であった。平衡定数と温度の逆数の関係は両合金とも軽水素および重水素で直線とならず曲線関係を示し、とくに高温ではその傾向が顕著であった。これは部分モルエントロピー変化 (ΔH^∞) およびエントロピー変化 (ΔS^∞) が温度依存性を持つことを示している。合金化による影響を比較するために、図中にPd⁽¹³⁾及びPd-Ag合金^(14), 15)に対する各温度の無限希釈における平衡定数を示した。今回測定したPd-PtおよびPd-Ni合金の平衡定数はPdより大きく、合金化により平衡定数がPdより小さくなるPd-Ag合金とは逆の傾向を示した。

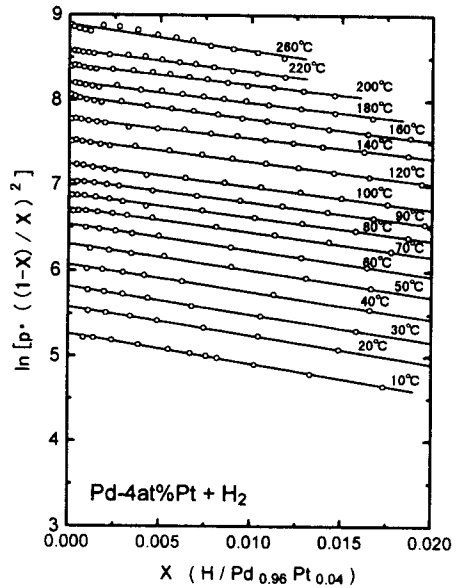


Fig. 2 Plot of $\ln[P((1-x)/x)^2]$ vs. H-concentration for Pd-4at %Pt.

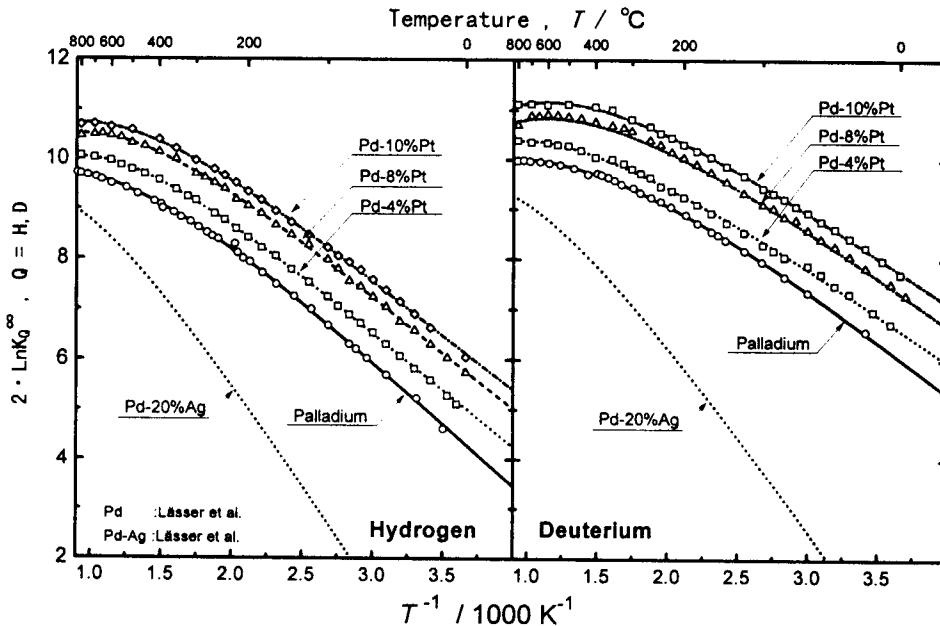


Fig. 3 Temperature dependence of the equilibrium constants (K^∞) of H_2 and D_2 for Pd-Pt alloys; the calculated results were shown by dotted lines.

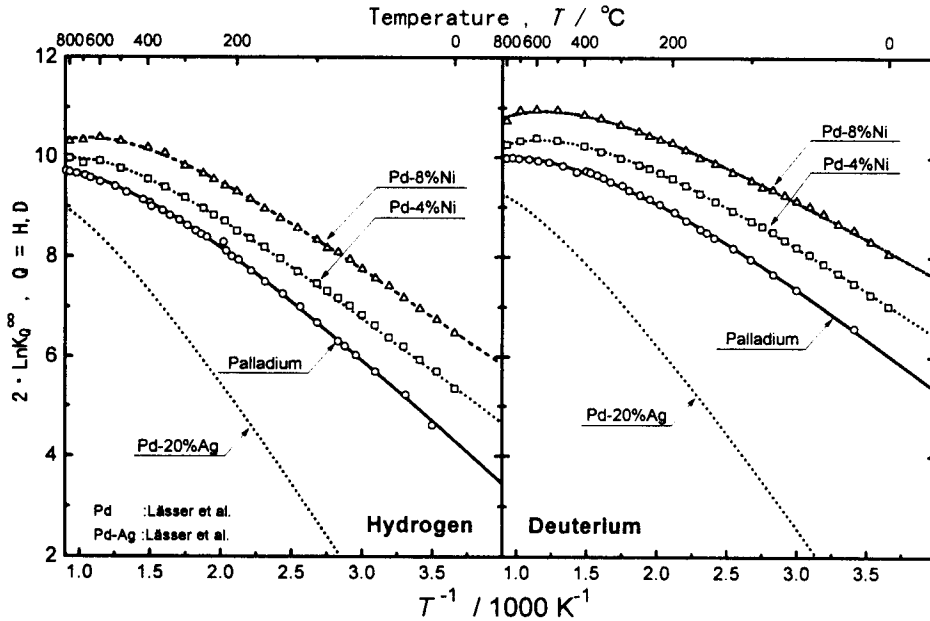


Fig. 4 Temperature dependence of the equilibrium constants (K^∞) of H_2 and D_2 for Pd-Ni alloys; the calculated results were shown by dotted lines.

3-2. 水素化物生成領域

水素化物生成領域の等温線の測定結果の一例として、Fig. 5にPd-4at%Ni合金の軽水素および重水素の放出等温線を示す。軽水素、重水素とも水素濃度0.05~0.4の範囲で比較的幅広く平坦なプラトー領域をもつが、温度の上昇と共に傾きを増し、プラトー幅は狭くなった。軽水素と重水素のプラトー圧力を比較すると、いずれの温度でも重水素のプラトー圧力 (P_{Plat, D_2})は軽水素のプラトー圧力 (P_{Plat, H_2})よりも高く、常に $P_{Plat, D_2} > P_{Plat, H_2}$ の関係がみられた。このような傾向は、6at%Ni、8at%Niおよび10at%Ni合金でも同様であった。

Fig. 6はPd、Pd-PtおよびPd-Ni合金に対する重水素の333 Kにおける放出等温線の比較である。図より明らかなように、プラトー圧力はPdが最も低く、合金中のPt及びNi組成の増加に伴いプラトー圧力は上昇している。また、プラトー幅を比較すると、両合金ともPdより狭くなる傾向を示すが、その傾向はPd-Pt合金の方が著しい。すなわち、Pd-Pt合金とPd-Ni合金を同量のPtおよびNiの原子分率で比較した場合、プラトー圧力に大きな違いはみられないが、プラトー幅に大きな違いがみられ、Pd-Ni合金の方が幅広いプラトーを持つことが知られた。

次に、合金化による影響を定量的に評価するため、合金中の水素濃度が0.2の点をプラトー域の代表点とし、その圧力を温度の逆数に対しプロットした。そしてプロットより、水素化物生成反応における標準エンタルピー変化、(放出 $\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$ 、吸蔵 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$)及び標準エントロピー変化、(放出 $\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}$ 、吸蔵 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$)を求めた。その結果をTable 2に示した。また、Fig. 7に $\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及び $\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}$ の合金組成依存性を示した。今回測定したPdの値は文献値¹⁵⁾と良い一致を示した。Fig. 7より、いずれの合金においても合金中のPtおよびNi組成の増加に伴い $\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$ は減少するが、 $\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}$ は組成に依存せずほぼ一定であることがわかる。また、Pd-Pt合金とPd-Ni合金を比較すると $\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及び $\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}$ に大きな違いは見られなかった。

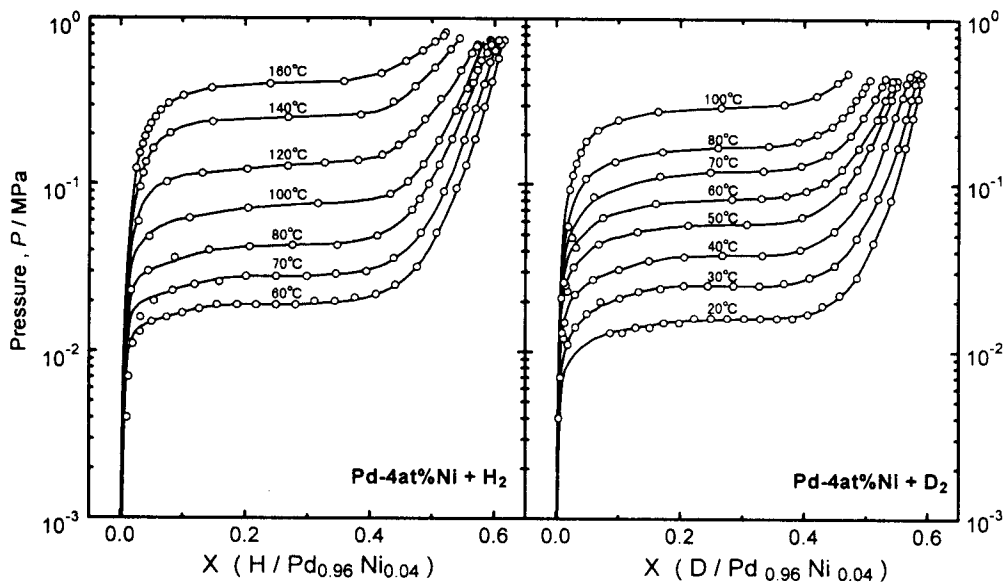


Fig. 5 Desorption isotherms of H₂ and D₂ for Pd-4at%Ni.

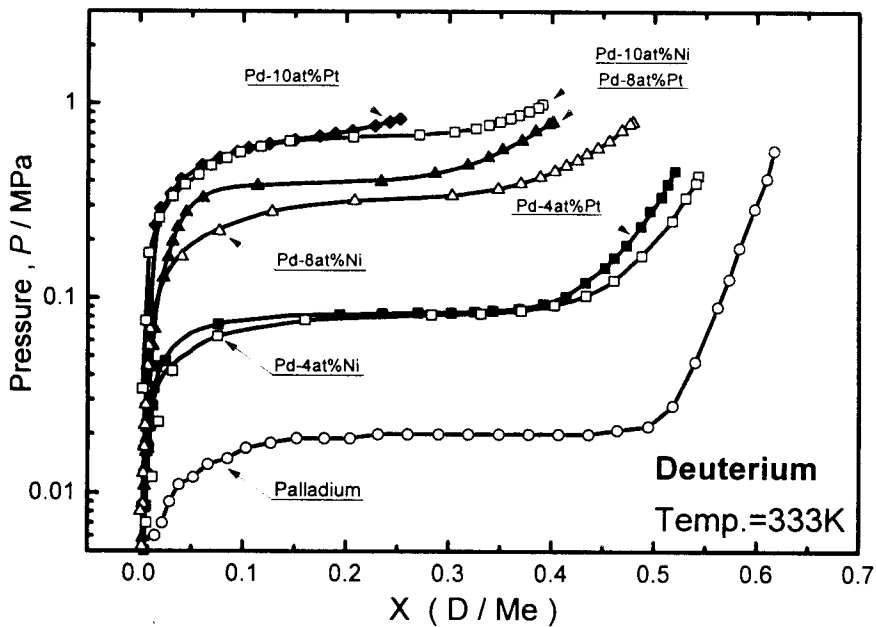
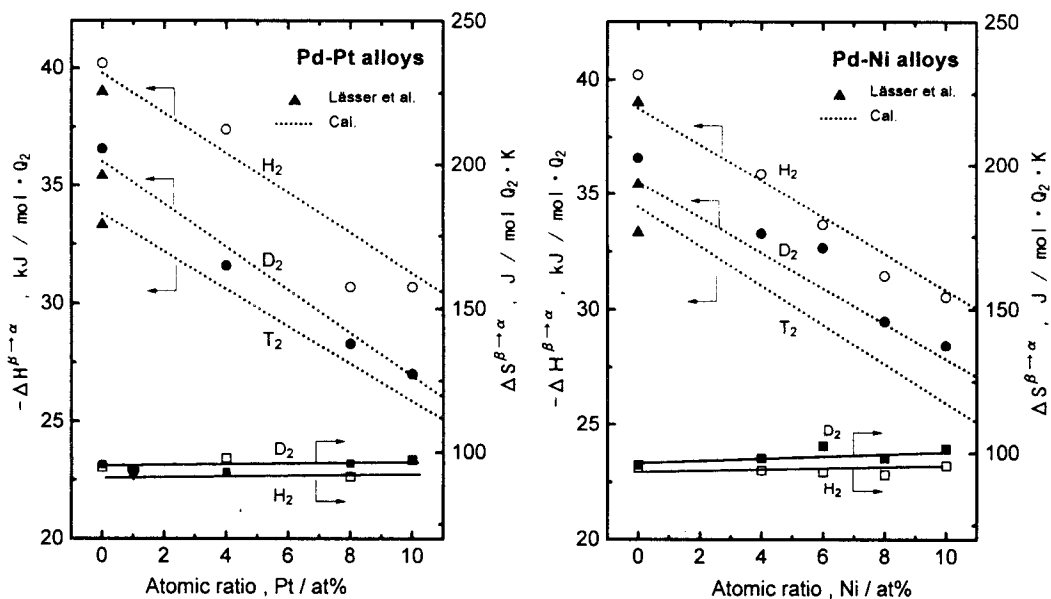


Fig. 6 Comparison of the deuterium desorption isotherms of pure Pd, Pd-Pt and Pd-Ni alloys at 333K.

Table 2. $\alpha \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ transition enthalpies and entropies of the Pd Q, Pd-Pt Q and Pd-Ni Q system for absorption and desorption process, respectively. ($Q_2=H_2$ or D_2)

	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ (kJ/mol Q_2)	$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ (J/K · mol Q_2)	$\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$ (kJ/mol Q_2)	$\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}$ (J/K · mol Q_2)	Reference
PdH _{0.2}	-33.1	-82.2	40.2	94.7	This work
PdD _{0.2}	-31.0	-86.8	36.6	96.8	
PdH	-37.4	-92.5	39.0	92.5	Ref. 16
PdD	-33.6	-93.3	35.4	93.4	
PdT	-	-	33.3	91.7	
Pd-4at%Pt H _{0.2}	-30.9	-82.6	37.4	97.9	This work
Pd-4at%Pt D _{0.2}	-31.6	-93.1	31.6	93.1	
Pd-8at%Pt H _{0.2}	-29.4	-87.6	30.7	91.5	This work
Pd-8at%Pt D _{0.2}	-28.3	-96.1	28.3	96.1	
Pd-10at%Pt H _{0.2}	-28.9	-91.7	30.7	97.3	This work
Pd-10at%Pt D _{0.2}	-27.0	-97.5	27.0	97.5	
Pd-4at%Ni H _{0.2}	-31.1	-83.7	35.9	93.9	This work
Pd-4at%Ni D _{0.2}	-28.1	-86.6	33.3	98.1	
Pd-6at%Ni H _{0.2}	-29.1	-82.3	33.6	93.3	This work
Pd-6at%Ni D _{0.2}	-26.3	-85.6	32.7	102.3	
Pd-8at%Ni H _{0.2}	-27.3	-81.6	31.5	92.4	This work
Pd-8at%Ni D _{0.2}	-24.7	-84.9	29.5	98.2	
Pd-10at%Ni H _{0.2}	-26.7	-84.5	30.5	95.5	This work
Pd-10at%Ni D _{0.2}	-23.1	-84.8	28.4	101.3	


Fig. 7 Variation of the enthalpy and entropy changes with Pt- and Ni-content in Pd-Pt and Pd-Ni alloys.

4. 解析

4-1. 溶解領域

合金中に溶解している水素原子（重水素原子）のエネルギー状態を求めるために、無限希釈における平衡定数を *Lässer*らの手法に従って解析した¹⁶⁾。

$$2 \cdot \ln K^\infty = \frac{\ln(LT^{7/2})}{1-e^{-J/T}} + \frac{M}{T} - 2 \cdot \ln \frac{(1+Ae^{-B/T})}{(1-e^{-C/T})^3} - 2 \frac{E-3C/2}{T} \quad (5)$$

この式の右辺の第1、2項は水素分子の標準自由エネルギーを表し、そして第3、4項は金属中の水素原子のエネルギー状態を表している。 $LT^{7/2}$ は並進及び回転における分配関数、 J は水素分子の特性温度、 M は水素分子の回転定数と解離エネルギーにより決まる定数、 A は状態 B でのエネルギーレベルの縮退を表しており、 $1+Ae^{-B/T}$ は調和振動子モデルからのズレを表す項である。そして、 $(1-e^{-C/T})^3$ の項は三次元調和振動子モデルの振動における分配関数、 C は振動子における特性温度、 E は振動の零点エネルギーであり、 $E-3/2C$ は金属中での水素の基底状態における振動エネルギーレベルを表している。

解析にあたっては、 L 、 J そして M の値は文献値を引用し、また A の値は *Lässer*らによって求められたPdの値を用いた¹⁶⁾。そして各温度で求められた平衡定数（例えばFig. 3及び4）と式(5)をフィッティングし、合金中における水素原子のパラメーターを算出した。計算に用いた値をTable 3に、また算出した値をTable 4に示す。また、Fig. 3、4に点線で示した曲線はこのフィッティングにより得られた定数から計算したものである。図に見られる様に、 K^∞ の実測値と計算による曲線は低温から高温にかけて良い一致を示した。

この解析により得られた合金中での水素同位体の基底状態における振動エネルギーレベル ($E-3/2C$) を合金中のPtまたはNi組成に対しプロットしたものがFig. 8である。なお、Pdは *Lässer*らの値である。合金中の軽水素原子 (H) のエネルギーレベルは重水素原子 (D) のエネルギーレベルよりも常に大きい。また、合金中のPtおよびNi組成の増加に伴い振動エネルギーレベルは軽水素、重水素ともに上昇している。しかし合金中の軽水素原子と重水素原子の零点振動エネルギー ($3C/2$) の間には常に軽水素原子より重水素原子の方が $1/\sqrt{2}$ 低いという関係を得た。

以上の結果より、溶解領域における同位体効果は零点振動エネルギーの差に起因していることがわかった。このことからトリチウムの零点振動エネルギーも質量比に従うと仮定することにより、合金中におけるトリチウムの熱力学的パラメータを予測することができる。この仮定を用いて合金中でのトリチウムの基底状態のエネルギーレベルを計算し、Fig. 8に点線で示した。

Table 3. List of parameters L, J and M to calculate the standard Gibbs free energy of one mole of diatomic hydrogen gas.

Molecule	L (K ^{-7/2})	J (K)	M (K)
HH	4.293 × 10 ⁻⁴	5986	51994.9
DD	2.406 × 10 ⁻³	4307	52888.2
TT	6.582 × 10 ⁻³	3548	53285.6

Table 4. List of parameters A,B,C and E use to calculate equilibrium constant.

Sample	Q	A (K)	B (K)	C (K)	E (K)	E-3C/2 (K)
Pd (Lässer et al.)	H	1.981	768.0	800.0	28145	26945
	D	1.933	664.0	565.7	28175	27327
	T	1.912	617.9	461.9	28189	27496

Sample	Pt atomic ratio	Q	A (K)	B (K)	C (K)	E (K)	E-3C/2 (K)
4 at%Pt	H	1.981	2573	655.2	27838	26855	
	D	1.933	3920	444.2	27885	27219	
Pd-Pt alloy 8 at%Pt	H	1.981	1593	781.6	27955	26783	
	D	1.933	1590	543.0	27992	27178	
10 at%Pt	H	1.981	1579	808.4	27950	26737	
	D	1.933	1797	556.5	27962	27127	

Sample	Ni atomic ratio	Q	A (K)	B (K)	C (K)	E (K)	E-3C/2 (K)
4 at%Ni	H	1.981	2819	619.1	27724	26795	
	D	1.933	2097	462.3	27867	27173	
Pd-Ni alloy 8 at%Ni	H	1.981	2040	676.2	27675	26660	
	D	1.933	2597	474.9	27746	27034	

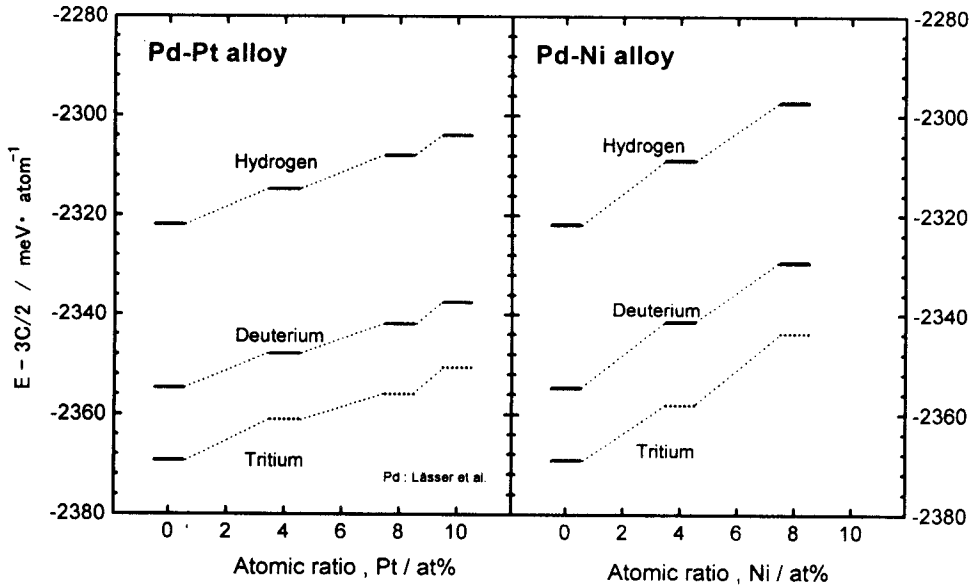


Fig. 8 The ground state energy levels for H, D and T in Pd, Pd-Pt and Pd-Ni alloys as determined from fitting the equilibrium constant data to the harmonic model.

4-2. 水素化物生成領域

Oates¹⁷⁾のモデルによれば水素化物生成反応の標準エンタルピー変化($\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$)及びエントロピー変化($\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}$)は、水素濃度を無限希釈した際の部分モルエンタルピー変化(ΔH^∞)およびエントロピー変化(ΔS^∞)そして過剰化学ポテンシャル($\Delta \mu^E$)を用いて、式(6)、(7)の様に表せる。

$$\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha} = \Delta H^\infty + \Delta \mu^E \quad (6)$$

$$\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha} = \Delta S^\infty + R \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) \quad (7)$$

また、 $\Delta \mu^E$ は金属原子と水素原子の引力項及び水素原子同士の斥力項を用いて式(8)で表せる。

$$\Delta \mu^E = a \cdot X + b \cdot X^2 \quad (8)$$

ここで、 a は合金中での引力を表す項、 b は斥力を表す項である。

また、平衡圧力 P_{H_2} は次式で表せる。

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} - \frac{\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}}{R} \quad (9)$$

よって、式(6)~(9)より式(10)が得られる。

$$\ln P_{H_2} - \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) = \frac{\Delta H^\infty}{RT} - \frac{\Delta S^\infty}{R} - \frac{a}{RT}X + \frac{b}{RT}X^2 \quad (10)$$

実測した等温線を(10)式によりフィッティングし、式(10)中の a および b の値を算出した。フィッティングした結果の一例として、Fig. 9に333 Kにおける重水素の結果を示す。

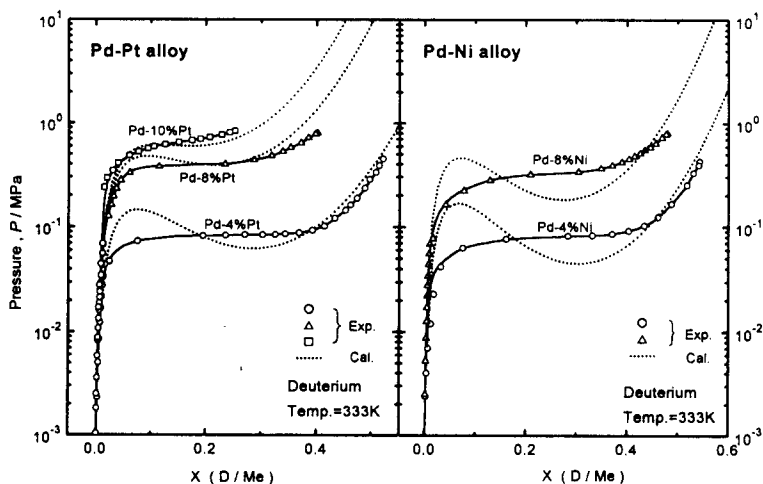


Fig. 9 Comparison of the experimental and calculated isotherms for the Pd-Pt and Pd-Ni alloys at 333K

このフィティングより求めた $\Delta\mu^E$ の水素濃度依存性をFig. 10に示す. 合金中の水素濃度が低いとき($X=0\sim 0.3$ 程度)、水素原子が金属格子内に溶解することにより、格子が膨張し、水素を取り込もうとする力、すなわち引力が働き $\Delta\mu^E$ は減少する. 水素濃度が高くなると水素原子同士の斥力が大きくなり、水素濃度が0.4以上で $\Delta\mu^E$ は増加傾向を示した. また、軽水素と重水素の $\Delta\mu^E$ を比較すると水素濃度が0.4付近までは、ほぼ同じ値を示している. 以上のことより、水素化物生成の $\Delta H^{\beta\rightarrow\alpha}$ は、無限希釈における ΔH^∞ および $\Delta\mu^E$ を用いて表すことができ、Pd-Pt合金では式(11)、そしてPd-Ni合金では式(12)の様に記述できた. また、引力項および斥力項は合金中のPtおよびNi組成に依存することが知られた.

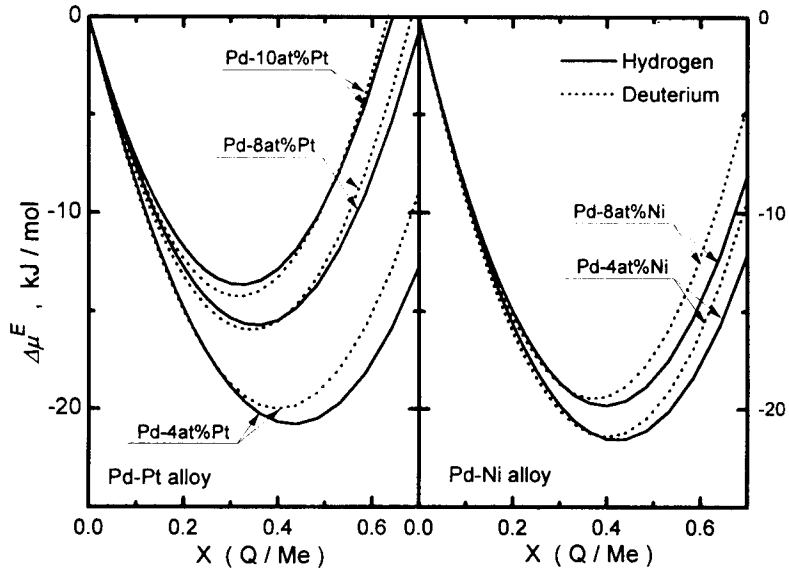


Fig.10 Excess chemical potential for H and D in Pd-Pt and Pd-Ni alloys.

$$\Delta H^{\beta\rightarrow\alpha} = \Delta H^\infty - (105 - 1.8\theta_{Pt}) \cdot X + (113 + 2.7 \theta_{Pt}) \cdot X^2 \quad (11)$$

$$\Delta H^{\beta\rightarrow\alpha} = \Delta H^\infty - (110 - 0.7\theta_{Ni}) \cdot X + (127 + 1.6 \theta_{Ni}) \cdot X^2 \quad (12)$$

ここで θ_{Pt} および θ_{Ni} は、合金中のPt及びNiの原子分率、 X は合金中の水素濃度である.

先の解析により、水素濃度を無限希釈した際の平衡定数にあらわれる同位体効果は、主として振動零点エネルギーの質量依存性によることがわかった. 水素化物生成領域の等温線より、各合金における軽水素と重水素の $\Delta\mu^E$ の値を求めた結果、 $\Delta\mu^E$ における同位体効果は小さいことがわかった. 以上の結果に基づき実測した軽水素および重水素のみならずトリチウムについても、トリチウムにおける無限希釈の ΔH_T^∞ を予測し、式(11)および(12)よりトリチウム化物生成反応の $\Delta H_T^{\beta\rightarrow\alpha}$ を計算することができる. このようにして計算した結果をFig. 7に破線として示す. Fig. 7中の破線は、式(11)または式(12)に無限希釈における水素同位体の ΔH^∞ を代入することにより、水素化物生成の $\Delta H^{\beta\rightarrow\alpha}$ を計算した結果である. 軽水素および重水素において実測値と計算値は良い一致を示している. さらに、Pdにおけるトリチウム化物

生成の $\Delta H_{T_2}^{\beta-\alpha}$ の計算値 (Pt=0またはNi=0) は従来報告されている文献値¹⁶⁾と良い一致を示した。これらの結果は、Pd-Pt及びPd-Ni合金におけるトリチウム化物生成の $\Delta H_{T_2}^{\beta-\alpha}$ を本解析手法により予測できることを示唆している。

4-3 同位体効果

Fig. 11及び12は溶解領域(X=0.001)及び水素化物生成領域(X=0.2)における軽水素と重水素の平衡圧力の比(P_{H_2}/P_{D_2})を温度に対してプロットしたものである。両合金とも平衡圧比は温度に大きく依存し、低温になるに従い大きな圧力比を示している。Pd-Pt合金とPd-Ni合金での違いはあまりなく、溶解領域と水素化物生成領域を比較しても著しい相違は見られない。すなわち、Pd-Pt合金及びPd-Ni合金は低温域において溶解領域、水素化物生成領域でPdに匹敵する大きな同位体効果を持つことが知られた。また、先に予測したトリチウムの平衡定数から計算した軽水素とトリチウムの平衡圧比(P_{H_2}/P_{T_2})および重水素とトリチウムの平衡圧比(P_{D_2}/P_{T_2})を実線で示した。軽水素とトリチウムは質量差が大きいいため、平衡圧における同位体効果も大きい、重水素とトリチウムは質量差が小さいため、同位体効果も小さい。

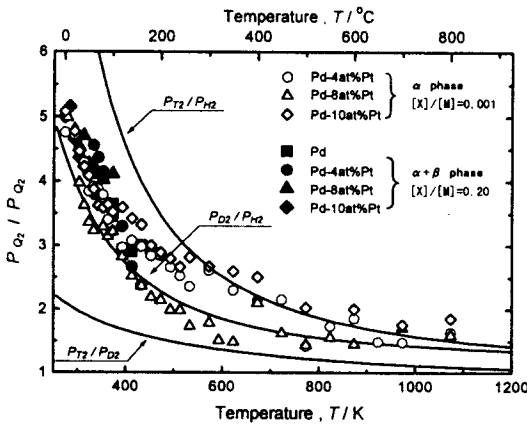


Fig. 11 Temperature dependence of equilibrium pressure ratio between H₂ and D₂ for Pd and Pd-Pt alloys.

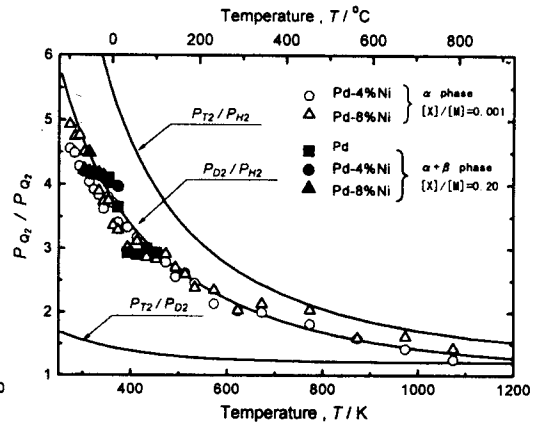


Fig. 12 Temperature dependence of equilibrium pressure ratio between H₂ and D₂ for Pd and Pd-Ni alloys.

6. まとめ

Pd-PtおよびPd-Ni合金における水素同位体の熱力学特性を定量的に評価、解析した結果、以下の知見を得た。

- Pd-Pt合金とPd-Ni合金では、水素化物生成における $\Delta H^{\beta-\alpha}$ 及び $\Delta S^{\beta-\alpha}$ に大きな違いは見られないが、プラト一幅には大きな違いが見られた。

- Pd-Ni合金はPd-Pt合金の場合と同様、Pdに匹敵する同位体効果を保ちながら、合金中のNi組成により水素化物生成における $\Delta H^{\beta-\alpha}$ を調節することができる。

・合金中のPtおよびNi組成の増加に伴い、合金中の水素同位体の基底エネルギーは上昇するが、いずれの合金でも振動の零点エネルギー差は軽水素と重水素で $1/\sqrt{2}$ であった。

・水素化物生成領域の ΔH^{H-u} を溶解領域の ΔH^{∞} および引力項、斥力項を用いて記述でき、トリチウムの振動零点エネルギー差が質量比に従うと仮定することにより、トリチウム化物生成の $\Delta H_{T_2}^{H-u}$ を予測することができた。

謝辞

この研究は一部、文部省科学研究費補助金の援助を受けて行われた。

参考文献

- 1) M.C.Emburry, R.E.Ellefson, H.B.Melk and W.M.Ratherford, Fusion Technol., **21**(1992)960
- 2) A.S.Horen, M.W.Lee, Fusion technol.,**21**(1992)282
- 3) T.Kobayashi, K.Goto, H.Miyake, M.Matsuyama and K.Watanabe, Ann. Rept. Hydrogen Isot. Res. Ctr., Toyama Univ., **14**(1994)97
- 4) T.Kobayashi, M.Matsuyama, K. Watanabe and S.Taguchi, Ann. Rept. Hydrogen Isot. Res. Ctr., Toyama Univ.,**15**(1995)33
- 5) K.Watanabe, M.Matsuyama, T.Kobayashi and A.Sakamoto, Ann. Rept. Hydrogen Isot. Res. Ctr., Toyama Univ.,**16**(1996)33
- 6) K.Watanabe, M.Matsuyama, T.Kobayashi and S.Taguchi, J. Alloys and Compounds, **257**(1997)278
- 7) T.Yasumatsu, M.Hara, M.Matsuyama and K.Watanabe, Ann. Rept. Hydrogen Isot. Res. Ctr., Toyama Univ.,**17**(1997)85
- 8) A.Mealand, T.B.Flanagan, J. Phys. Chem., **68**,6(1964)
- 9) Raub and Worwag, PEARSON Lattice Spacing Handbook Vol.2/2
- 10) Y.Sakamoto, K.Yuasa and K.Hirayama, J.Less-Com.Met.,**88**(1982)
- 11) Bidwell and Speiser, PEARSON Lattice Spacing Handbook Vol.2/2
- 12) E.Wick, H.Brodowsky, Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New york
- 13) R.Lasser, G.L.Powell, Phys.Rev.B,**34**,2(1986)
- 14) R.Lasser, G.L.Powell, Fusion Technol., **14**(1988)
- 15) R.Lasser, G.L.Powell, Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids Plenum, New York, **387**(1986)
- 16) R.Lasser, K.H.Klatt, Phys. Rev.B, **28**,2(1983)
- 17) W.A.Oates, Second International Congress on Hydrogen in Metals, 2A, 11, Pergamon Press, Paris(1977)